

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Biologie

Studijní obor: Biologie



Šárka Bártová

Tafonomické procesy ovlivňující zbarvení tvrdé tkáně během dekompozice těl: vliv kovů

The impact of metal artifacts during decomposition on color of hard tissue

Bakalářská práce

Školitel: doc. Mgr. Vladimír Sládek, Ph.D.

Praha, 2017

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala doc. Mgr. Vladimíru Sládkovi, Ph.D. za trpělivost, shovívavost a cenné rady při vedení mé bakalářské práce. Také bych chtěla poděkovat doktoru Douglasu H. Ubelakerovi a Cassandře DeGaglia za poskytnutí článku. Mé poděkování patří i členům laboratoře antropologie kostní tkáně z katedry antropologie a genetiky člověka PřF UK za pomoc a rady, které mi poskytli. V neposlední řadě děkuji za podporu celé své rodině.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 12. 5. 2017

Podpis

Seznam zkratk

EDS	rentgenová spektroskopie energetické disperze (<i>X-ray energy-dispersive spectroscopy</i>)
RTG	rentgenové záření
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (<i>scanning electron microscope</i>)
XRD	rentgenová difrakce (<i>X-ray diffraction</i>)
XRF	rentgenová fluorescence (<i>X-ray fluorescence</i>)

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je seznámit se s procesy, jakými kovy ovlivňují zbarvení kostní tkáně a zubů během dekompozice těla. Bakalářská práce rovněž shrnuje poznatky o důvodech přítomnosti kovů na tělech zemřelých. Jedná se hlavně o kovy, které se do hrobu zemřelého dostaly záměrně a zároveň viditelně ovlivnily změnu zbarvení tvrdé tkáně. Ale zmíněny jsou i případy, kdy se kosti nebo zuby obarvily z důvodu neobvyklého složení půdy. Pozornost je věnována zejména železu (Fe), rtuti (Hg), mědi (Cu). Práce zároveň představuje vhodné a často používané metody výzkumu k analýze barviv. Část textu je věnována i zbarvení kostí a zubů, na které působily kovy během života jednotlivce, a k obarvení tedy nedošlo po smrti (např. kovy ve stravě, léčivech apod.).

Zvolené téma nabízí jiný úhel pohledu na ty pohřební rituály, které ve svém důsledku mění přirozené zbarvení tvrdé tkáně. Výsledky výzkumů změny barvy tvrdé tkáně je možné využít například k rekonstrukci pohřebních rituálů a forenzních případů. Některá kovová barviva mohou být i ukazatelem postavení ve společnosti.

klíčová slova: tafonomie, forezní, zbarvení, pohřební rituál, kov

Abstract

The main goal of this bachelor thesis is to become familiar with the way in which certain metals are able to affect coloration of bone tissue and teeth during body decomposition. This work also summarizes the primary causes for the presence of metals on the body of the deceased. Specifically, it is referring to metals that have been intentionally added into the gravesites and therefore have visibly influenced the colour of hard tissue. However, there are also mentioned cases of unintentional bone staining caused by unusual chemical composition of soil. It has been given special attention to iron (Fe), mercury (Hg), copper (Cu). A chapter about suitable and commonly used experimental methods for pigment analysis has been included as well. There are also mentioned cases of bone and teeth coloration which occurred before the individual died (metals in the diet, pharmaceuticals, etc.).

The chosen topic provides a different view of those burial rituals, procedures of which are the main reason of hard tissue pigmentation. The outcomes of research of the hard tissue discoloration can be for example used for reconstruction of both burial rituals and special forensic cases. Some metals can even be indicators of social status.

key words: taphonomy, forensic, pigmentation, burial ritual, metal

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíl práce	2
3	Chemické a fyzikální procesy	3
4	Metody výzkumu.....	5
4.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	5
4.2	Rentgenová spektroskopie energetické disperze (EDS).....	5
4.3	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	6
4.4	Reflexní spektroskopie	6
4.5	Ramanova spektroskopie.....	6
4.6	Rentgenová fluorescence (XRF)	7
5	Změna barvy tvrdé tkáně.....	8
5.1	Červené zbarvení	8
5.1.1	Hematit.....	9
5.1.2	Cinabarit nebo hematit?	12
5.1.3	Cinabarit.....	13
5.2	Odstíny červené	15
5.3	Zelené zbarvení.....	17
5.4	Černé, hnědé a modré zbarvení	20
6	Vliv prostředí a životního stylu.....	23
6.1	Černé zbarvení.....	23
7	Závěr.....	25
8	Literatura	28

1 Úvod

Kosti a zuby – všeobecně tvrdá tkáň – jsou významným zdrojem širokého spektra informací, ze kterých lze získat představu o způsobu života jedince, jeho zdravotním stavu v průběhu života, ale například i o podnebí, ve kterém žil (Chadefaux et al. 2009). V tomto případě bude zdrojem informací barevná změna kostí a zubů způsobená vlivem kovů během dekompozice těla.

Téma změny barvy tvrdé tkáně zapříčiněné působením kovů je pro antropologii důležité především proto, že díky pochopení procesů týkajících se této problematiky je možné zjistit, jakým způsobem se samotný kov dostane do tvrdé tkáně. Kovové barvivo se může začlenit do tvrdé tkáně například substitucí prvků v hydroxyapatitu (Elliott & Grime 1993; Lee et al. 2005), ale může jít i o prostou difúzi (Ferrand et al. 2014). Důležitou otázkou je i to, jestli barva kovového původu ovlivňuje vlastnosti tvrdé tkáně (např. zachovalost kostí a odolnost proti mikrobiálnímu napadení; Müller et al. 2011). Může také osvětlit osteobiografii studovaného jedince. V případě pohřebního rituálu zahrnujícího záměrné barvení pozůstatků zemřelého lze z druhu použitého barviva zjistit socio-ekonomický status jedince, zda šlo o elitu nebo obyčejného řemeslníka (Wu et al. 2017; Quintana et al. 2015). Úmyslně barvené kosterní pozůstatky mohou být ukázkou způsobu využívání symbolismu barev (Hovers et al. 2003). Barva zubů může být i pomocným ukazatelem příčiny smrti jedince (Dye et al. 1995; Beeley & Harvey 1973) apod. Nálezy zbarvených kosterních pozůstatků vědcům naznačují, jakým způsobem lidé dříve zacházeli s mrtvými – zajímavou ukázkou mohou být Iberomaurusiáni z Maroka (Mariotti et al. 2009; Belcastro et al. 2010). Ne ve všech případech bylo obarvení kostí a zubů záměrné, ale bylo vedlejším produktem pohřebního rituálu (např. zelené skvrny na čelisti, které vznikly během dekompozice kvůli kontaktu s mincí, jejíž přítomnost byla součástí tamějších pohřebních zvyklostí; Hopkinson et al. 2008). Někdy nemusí zbarvení tvrdé tkáně vůbec souviset s pohřebními praktikami, ale může být výsledkem geologických podmínek nebo působení spodních vod na neobvyklé chemické složení půdy, ve které se kosterní pozůstatky nachází (Stermer et al. 1996; Stermer Beyer-Olsen & Risnes 1993). Atypické složení půdy může být ovlivněno i lidmi (Müller et al. 2011).

2 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je zodpovězení následujících otázek:

- Jakým způsobem se dostane barva kovového původu do kosterních pozůstatků.
- Jaké jsou důvody přítomnosti kovů na těle zemřelého.
- K jaké změně barvy dojde při kontaktu tvrdé tkáně a daného kovu.
- Jakým způsobem ovlivňují kovy vlastnosti kostí a zubů.

První část textu (kapitola 3) se zabývá chemickými procesy, které doprovázejí barevné změny tvrdé tkáně. Druhá část bakalářské práce (kapitola 4) popisuje metody, které jsou vhodné k analýze složení kovů způsobujících změnu barvy tvrdé tkáně. Třetí část (kapitola 5) se věnuje konkrétním případům barevné změny, kovovým barvivům a důvodům jejich přítomnosti. Ve čtvrté části (kapitola 6) je pak, pro obecnost práce, dán prostor barevným změnám na tvrdé tkáni způsobených kovy během života jedinců. V závěru jsou stručně shrnuty důležité poznatky související s barevnou změnou kostí a zubů, a především zodpovězeny cílové otázky.

3 Chemické a fyzikální procesy

Pro snazší pochopení způsobu obarvení kostí a zubů, je důležité porozumět alespoň základním chemickým a fyzikálním procesům, které zapříčiňují změnu barvy tvrdé tkáně. Z toho důvodu bude následující část textu práce věnována právě chemickým procesům probíhajícím během barvení kosterních pozůstatků.

Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) je v dospělosti jednou z minerálních součástí kostní tkáně a zubů, tvoří přibližně 70% anorganické složky kosti (Termine & Posner 1966). V hydroxyapatitu velmi snadno probíhají substituce prvků, které se začlení do jeho struktury (Nzihou & Sharrock 2010). Kovy se dostávají do kosti pomocí tzv. adsorpce na povrch hydroxyapatitu nebo se včlení do samotné matrice hydroxyapatitu (Elliott & Grime 1993). Adsorpcí je myšleno přitahování částic plynu či kapaliny na povrch pevných látek – zejména v souvislosti s kostmi je vhodné poznamenat, že porézní materiály vykazují silnou adsorpci (Larranaga et al. 2016). Dvojmocné a trojmocné kovové ionty jsou schopné substituce za vápenaté ionty v hydroxyapatitu (Nzihou & Sharrock 2010). Rychlost a míra těchto chemických drah je závislá na různých vlastnostech místa, kde bylo tělo pohřbeno (tj. fyzikální a chemické vlastnosti prostředí) – je tím myšleno pH, redoxní potenciál, chemické složení půdy a další (Elliott & Grime 1993). V případě jednoho z minerálů užívaných k barvení těla mrtvého jedince, cinabaritu (HgS ; Quintana et al. 2015), který je velmi stabilní sloučeninou, nedochází k žádné silné reakci, pokud se dostane na tělo mrtvého (Lee et al. 2005). K silnější chemické reakci dojde pouze tehdy, pokud se z nějakého důvodu rozpadne vazba rtuti a síry na ionty. Pakliže taková situace nastane, může dojít k již dříve zmíněné substituci vápníku v hydroxyapatitu za např. ionty rtuti (Lee et al. 2005).

Ferrand et al. 2014 provedli experiment, kdy byla kost z tura domácího (*Bos taurus*) vařena tři a půl hodiny a naložena na 12 dní do měděné pánve, ve které byl roztok skládající se ze 4 litrů vody, 200 g soli a 200 ml octa. Vzhledem k velikosti nebyla zkoumaná kost ponořena úplně celá, ponořená část se zbarvila do zelena a byla pokryta modrou rosolovitou hmotou, ovšem i neponořená část vykazovala v určitých místech zelené zbarvení. Z průřezu zkoumané kosti bylo zřejmé, že zbarvení se šířilo tkání pomocí difúze (viz Obrázek 1). Dále bylo při tomto pokusu zjištěno, že pro zbarvení kosti pomocí mědi je nutná přítomnost organické látky.

Fernane et al. 2010 prokázal vzájemnou interakci a tvorba komplexů organických látek a mědi již dříve. Pro snadnou tvorbu zmíněných komplexů je žádoucí, aby organické látky nebyly znehodnocené vlivem vysokých teplot (Fernane et al. 2010). Názory na teplotní hranici, kdy se z kosti vytrácí organické látky, se liší. Někteří autoři zastávají stanovisko, že se

organické látky z kosti vytrácí při teplotě 600–650°C (Etok et al. 2007). Jiné autoři uvádí teplotní rozmezí ztráty organických látek při mnohem nižších teplotách mezi 250–500 °C (Fantner et al. 2004).



Obrázek 1: Důkaz difúzního šíření zeleného zbarvení (způsobeno mědí), které je viditelné na průřezu kosti tura domácího (převzato z Ferrand et al. 2014: Fig. 3).

4 Metody výzkumu

K určení původu a složení barviva nacházejícího se na tvrdé tkáni jsou vhodné metody popsané níže. Přesné určení chemické struktury barvy pomáhá lépe pochopit důvod jeho přítomnosti na kosterních pozůstatcích. Způsob fungování různých metod je zde zmiňován především kvůli tomu, že byly použity k analýze kostí a zubů, o kterých je pojednáno v kapitole 5.

4.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Minerální složení barviva je většinou určováno pomocí rentgenové difrakce (XRD; Quintana et al. 2015). Velkou výhodou této metody je její nedestruktivnost (Cervini-Silva et al. 2013), vzorek tedy zůstává nepoškozený a může být použit pro další analýzu – je nutno dodat, že určitý zásah do vzorku je nutný v případě, kdy rozměrově nevyhovuje detekční komoře, pak je potřeba velikost vzorku přizpůsobit (Stos-Fertner et al. 1979). Nic to ale nemění na tom, že metoda nezneškodňuje barvivo a v ní obsažené cenné informace.

Základem XRD je využití krátké vlnové délky rentgenového (RTG) záření, která je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi ve vzorku. Při interakci světla a materiálu pak dochází k difrakci (neboli ohybu) dopadajícího záření (Toner et al. 2016), díky čemuž je tedy možné získat informaci o krystalové struktuře a jejím chemickém složení, protože právě chemické složení kovu nacházejícího se na tvrdé tkáni je příčinou rozdílných vzdáleností atomů, a tedy ovlivňuje i ohyb záření, jehož detekcí se určuje minerální složení vzorku (Cervini-Silva et al. 2013).

V praxi probíhá analýza barviv kovového původu tak, že je vzorek osvětlován fixní vlnovou délkou v RTG spektrální oblasti a pomocí detektoru se měří úhel rozptylu světla – výstup měření v podobě úhlu rozptylu, společně s předem danou vlnovou délkou, pak umožňuje z tzv. Braggovy rovnice vypočítat meziatomové vzdálenosti a tím i složení daného barviva (Stos-Fertner et al. 1979). Variací tohoto experimentu je opačný přístup, kdy se fixuje úhel detekce a z kontinuálního osvětlení (širší interval vlnových délek) vzorku se vybere taková vlnová délka, která pro definovaný úhel detekce vykazuje maximální signál (Zolotoyabko 2014). Výstupem je ovšem stejně jako v předchozím případě dvojice parametrů (vlnová délka, úhel), z nichž lze opět získat meziatomovou vzdálenost barviva (Stos-Fertner et al. 1979).

4.2 Rentgenová spektroskopie energetické disperze (EDS)

Pro přesnější určení chemického složení se používá metoda rentgenové spektroskopie energetické disperze (EDS; Quintana et al. 2015). Dostatečně energetický proud elektronů

dopadající na studovaný vzorek excituje elektrony z vnitřních slupek atomů, které při přechodu zpět do rovnovážného stavu (tzv. deexcitace) samy vyzařují tzv. charakteristické RTG záření (Hayakawa et al. 1999). Energie RTG záření je vždy specifická pro daný prvek a pomocí EDS metody je tedy možné bezpečně stanovit chemické složení studované struktury a relativní zastoupení prvků. Spolehlivost této metody je omezena spíše na těžší prvky, které mají dostatečnou zásobu hluboko deponovaných elektronů (Shindo & Oikawa 2002).

4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Ke studiu morfologie barviv se využívá rastrovací elektronová mikroskopie (SEM; Quintana et al. 2015). Princip SEM spočívá v detekci produktů interakce vzorku a dopadajícího elektronového svazku, tj. zejména sekundárních elektronů a RTG záření, což umožní rekonstrukci obrazu vzorku s rozlišením řádu nanometrů (Smith & Oatley 1955). Při vhodné konfiguraci experimentu je navíc možné dosáhnout velké hloubky ostrosti v řádu milimetrů, což řadí tuto metodu mezi nejlepší techniky pro zobrazení komplexních trojrozměrných topografií (Joy 2006).

4.4 Reflexní spektroskopie

V některých případech se k určení barviva užívá vizuální porovnání se standardizovanými identifikátory barev (např. Munsellův systém; Munsell 1912). Bohužel není tato metoda příliš spolehlivá, protože vyhodnocení výsledků může ovlivnit subjektivní vnímání barev, intenzita a barva osvětlení a další faktory (Edreira et al. 2001). Dle Quintana et al. 2015 je ovšem mnohem účinnější použití reflexní spektroskopie, a to zejména díky přesnosti a objektivitě při kvantifikaci optických dat pro stanovení chromatičnosti, jasu a saturace barviva nalezeného na kostech. Konkrétním výstupem reflexní spektroskopie jsou souřadnice třídimenzionálního prostoru barev definovaného standardem CIE 1976 (Quintana et al. 2015). Mechanismus experimentu spočívá v ozáření vzorku lineárně polarizovaným světlem pod téměř kolmým úhlem. Odražené světlo pak má oproti dopadajícímu svazku pozměněné vlastnosti (zejména polarizaci) a z tohoto rozdílu lze vyvodit například i informaci o barevném složení povrchu (Aspnes 1985).

4.5 Ramanova spektroskopie

Pro účely analýzy kostí se využívá Ramanova spektroskopie, je vynikající zejména díky podrobnosti informací, kterou je schopna dodat. Ramanova spektroskopie je používána například při identifikaci kosterních pozůstatků slonů – výsledky měření jsou schopny rozlišit nejen to, zda kost náležela slonu či mamutovi, ale i to, že je od sebe schopna rozlišit kosti slona

afrického a indického (Edwards et al. 1998). Bližší tématu barviv kovového původu je analýza barev použitých při tvorbě islandského zákoníku z roku 1360 n. l. (Bestet al. 1995). Barviva zmiňovaná v kapitole 5.1 (např. červený a žlutý okr) byla pomocí této metody identifikována v materiálu vyňatého z egyptského pohřebiště v Tell el Amarna, které je datováno k letopočtu 1340 př. n. l. (David et al. 2001).

Princip metody je založen na osvětlení vzorku laserovým světlem a interakci světla s molekulami studovaného materiálu; měřeno je na vzorku se rozptylující světlo (Shreve 1952). Každá molekula vykazuje vibrační pohyb, kterému náleží jistá dávka energie. Po interakci takové molekuly s fotony laseru dochází k excitaci (Pestle et al. 2015). Dle Shreve 1952 se pak molekula může vrátit na původní energii, tato varianta je ale nežádoucí, protože nenese analytickou informaci. Důležitější je situace, kdy má molekula po deexcitaci energii rozdílnou od původní, protože taková situace je analyticky cenná a poskytuje informaci o chemickém složení (Shreve 1952).

4.6 Rentgenová fluorescence (XRF)

Mezi další z nedestruktivních metod patří rentgenová fluorescence (XRF; Valério et al. 2014), která umožňuje základní analýzu chemického složení povrchu kosti (Corti et al. 2013). Soustava obsahuje rentgenový generátor, který má nízkou spotřebu, a křemíkový polovodičový detektor (Daaretal 2015). Experimentální uspořádání metody XRF je velmi podobné jako u výše popsané metody EDS, podstatným rozdílem je ovšem excitační zdroj. U metody EDS je vzorek excitován urychlenými elektrony, zatímco u XRF je systém excitován fotony z RTG či gamma části elektromagnetického spektra (Avaldi et al. 1984).

5 Změna barvy tvrdé tkáně

Tato kapitola je hlavní částí práce – zabývá se rozličnými způsoby vzniku zbarvení tvrdé tkáně po smrti jedince. Změnu barvy tvrdé tkáně mohou způsobit některé pohřební rituály, např. pokrývání mrtvého těla barvivem (Quintana et al. 2015), vkládání kovových mincí do úst zemřelého (Hopkinson et al. 2008) nebo přidávání kovových artefaktů do hrobu (Lanzirotti et al. 2014). Další možností, díky které se tvrdá tkáň zbarví vlivem působení kovu, je specifický způsob smrti (Dye et al. 1995), přítomnost zubní výplně během dekompozice těla (Ubelaker 1996) nebo neobvyklé složení půdy (Stermer et al. 1996; Stermer Beyer-Olsen & Risnes 1993; Mansilla et al. 2003). Zároveň platí, že barevná změna se odvíjí od konkrétního druhu kovu (Quintana et al. 2015; Hopkinson et al. 2008). V případě pohřebních rituálních praktik, kdy se využívalo barvivo vyrobené z minerálů obsahujících kovy k pokrytí těla mrtvého, bylo zbarvení okamžitě viditelné – jednalo se pravděpodobně o záměr (Vázquez de Ágredos Pascual 2007). Barviva z minerálů kovového původu byla lidmi používána i k jiným rituálním praktikám (Tributsch 2016) nebo k dekoračním účelům (Roebroeks et al. 2012). Oproti tomu během starořeckého pohřebního rituálu, při kterém se vkládala mrtvému mince do úst, nebylo zbarvení ústní dutiny okamžitě viditelné (vzniklo až během dekompozice), nebylo tedy primárním záměrem (Hopkinson et al. 2008). Ke vzniku barvy na lidských pozůstatcích je v některých případech potřeba dostatek času (Dye et al. 1995), ovšem v některých případech dochází k viditelnému obarvení ihned po aplikaci (Vázquez de Ágredos Pascual 2007).

5.1 Červené zbarvení

Červená barviva kovového původu byla používána k dekoračním účelům (Zilhao 2010) a rituálům (rituál dospělosti, pohřební rituály aj.; Wadley et al. 2004; Mariotti et al. 2009; Tributsch 2016). Mezi červená barviva patří především minerály cinabarit (HgS ; King 2002) a hematit (Fe_2O_3 ; King 2000). Martín-Gil et al. 1995 předpokládají, že volba červené barvy byla pro pohřební účely záměrná, pravděpodobně lidem připomínala jednu ze základních složek života – krev. Symbolika krve skrze červené zbarvení poukazuje na tehdejší víru v možnost znovuzrození prostřednictvím navrácení teplé barvy tělu zemřelého (Martín-Gil et al. 1995). Hematit byl používán pro tvorbu červeného barviva především pro jeho snadnou dostupnost (výskyt po celém světě; Gialanella et al. 2011). Cinabarit byl oproti hematitu vzácnější (Wu et al. 2017) v důsledku vazby jeho výskytu na oblasti s vulkanickou činností (King 2002).

5.1.1 Hematit

Použití hematitu (Fe_2O_3), červeného okru, je mnohem starší než aplikace cinabaritu. První záznamy o používání hematitu sahají až do doby před 200–250 tisíci lety, kdy bylo červené zbarvení nalezeno na pazourcích a kostech (Roebroeks et al. 2012). Ovšem starší nález hematitu ve formě hrudek byl objeven v místě, kde žili raní hominidé, tj. v Olduvai George v Tanganince – není však známo, k čemu přesně byl používán (Leakey 1958). Mezi další velmi staré příklady použití hematitu jako barviva patří nález z jižní Afriky z Blombos Cave, kde bylo nalezeno osm kostěných nástrojů pocházející z období před 70 000 lety (doba kamenná), které byly pokryty červeným barvivem z hematitu (Henshilwood et al. 2001). Nejstarší použití hematitu k pohřebním rituálům (pokrývání těla zemřelého hematitem) je známo již u neandrtálců (Wreschner 1980).

Hematit se používal v souvislosti s pohřebními rituály například na území České republiky (Klíma 1987). Příkladem může být trojhrob z období paleolitu (přibližně 27 640 let př. n. l.; Klíma 1988), který byl nalezen v Dolních Věstonicích v srpnu roku 1986 (Klíma 1987). Podle posledních výzkumů jsou kosterní pozůstatky všech tří jedinců mužského pohlaví (Mittnik et al. 2016). Dle Klímy 1987 ležel prostřední jedinec na zádech. Po levém boku prostředního jedince ležel muž na břiše a hlavu měl otočenou do strany, jeho levá ruka byla položena na ruce prostředního jedince. Po pravém boku prostředního jedince ležel muž na boku a jeho paže směřovaly směrem k pánvi prostředního jedince (Klíma 1987). Všichni tři jedinci z trojhrobu měli lebky pokryté červeným barvivem z hematitu, prostřední jedinec měl červené barvivo i v oblasti stydké kosti (Klíma 1988). Zároveň měli jedinci z trojhrobu na lebkách zbytky ozdob (nejspíše čelenek) ze zubů různých zvířat (Klíma 1987). Hematit byl nalezen kupříkladu i na úlomcích kostí mamuta v Předmostí (Svoboda 2008).

Dalším podobným nálezem je dvojhrob dětí, který byl objeven r. 1969 v Rusku (Bahder 1970). Kosterní pozůstatky z dvojhrobu pochází z období paleolitu (Bahder 1970), podle datování jsou kostry přes 23 830 let staré (Pettitt & Bader 2000). Z morfologie pánve pohřbených dětí vyplývá, že by se mělo pravděpodobně jednat o dívku a chlapce v prepubertálním období (Brůžek & Novotný 1993). Dle Formicola & Buzhilova 2004 byly děti pohřbeny ve velmi neobvyklé pozici – vleže hlavami k sobě v mělkém hrobu, zároveň byly dětské kostry pokryty hematitem. Vedle jedné z koster ležela nádoba vyrobená z lidského femuru, která byla naplněná hematitem. Pohřební výbava dětí z dvojhrobu byla bohatá, obsahovala tisíce korálků ze slonové kosti, oštěpy, dýky a stovky šperků ze zubů arktické lišky a slonové kosti (Formicola & Buzhilova 2004).

Batta et al. 2013 studovali v mexickém Jaina v Campache nález mayských nezvykle zbarvených kostí. Kosterní pozůstatky byly současně červeně a žlutě zbarvené nebo se na kostech nacházelo pouze jedno z těchto zbarvení (viz Obrázek 2). Kosterní pozůstatky z Jaina jsou neobvyklé právě barevnou kombinací (Batta et al. 2013). Podobným nálezem jsou žlutě a červeně zbarvené kosterní pozůstatky dítěte ze severní Patagonie v Argentině (přibližně 27 000 let staré; Darchuk et al. 2009). Dle Batta et al. 2013 se pouze u dvanácti jedinců v Jaina nacházelo na kostech červené i žluté zbarvení zároveň. Vzorky, na kterých se nacházely obě barvy, byly analyzovány a zjistilo se, že žluté barvivo na kostech je minerál goethit (hydroxid železitý neboli žlutý okr, $(\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)})$) ve směsi s některými písky nebo hlínou a červené barvivo je hematit (Batta et al. 2013). Goethit byl používán mimo jiné Aztéky k dekoračním účelům například na malbu hliněných zdí stavby Templo Mayor v Mexico City (Ortega et al. 2001). Goethit s největší pravděpodobností vznikl na kosterních pozůstatcích z Jaina v Campache hydrolyzou hematitu (Batta et al. 2013), tzn., že původně červené barvivo se dostalo do kontaktu s vodou a změnilo se na žlutě zbarvený minerál goethit (Cornell 1985).



Obrázek 2: Žlutě zbarvená kost z naleziště v Jaina v Mexiku (převzato a uraveno dle Batta et al. 2013: Fig. 5).

Také pohřebiště Iberomaurusianů v oblasti Tafolart v Maroku obsahuje kosterní pozůstatky zbarvené červeným okrem (hematitem; Belcastro et al. 2010) – barva na kostech se našla celkem ve třinácti hrobech (Mariotti et al. 2009). Mariotti et al. 2009 uvádí, že až na tři jedince byly všechny kosterní pozůstatky promíchány a roztroušeny po částech v různých hrobech. Většina kosterních pozůstatků, u kterých to bylo možné určit, byla pravděpodobně

mužského pohlaví (Mariotti et al. 2009). Někteří jedinci měli na kostech velké množství řezných ran (Belcastro et al. 2010), které byly nejspíše způsobeny nožem vyrobeným z pazourku (Mariotti et al. 2009). Dle Mariotti et al. 2009 se v případě pozůstatků Iberomaurusianů jednalo pravděpodobně o rituál, při kterém se tělo buď rozřezalo na menší kusy, nebo se zbavilo měkkých tkání či vnitřností. Červený okr byl aplikován přímo na kosti buď po dekompozici a odstranění měkkých tkání, nebo existuje další možnost, že byly měkké tkáně odstraněny hned po smrti a následně byly kosterní pozůstatky pokryty hematitem (Mariotti et al. 2009). Extrémním případem je hrob č. XII, kde byly objeveny pozůstatky dvou juvenilních a tří dospělých jedinců, kteří vykazovali všechny nezvyklosti: řezné rány (na lebce, obratlích, žebrech a pánvi), promíchání kostí, fraktury lebky a červené zbarvení (Belcastro et al. 2010). Hrob č. XII byl také jediným hrobem, ve kterém byly kosterní pozůstatky téměř kompletně obarvené, v ostatních hrobech šlo jen o částečné zbarvení (Mariotti et al. 2009). Belcastro et al. 2010 uvádí, že jeden z juvenilních jedinců utrpěl poměrně rozsáhlou frakturu na temenní kosti (fraktura přibližně čtvercového tvaru). Jak bylo zjištěno z kosterních pozůstatků studovaných jedinců, obě lebky byly nejprve záměrně zbaveny měkké tkáně (množství řezných ran na lebce), následně jim byla odstraněna obličejová část, otevřena báze lebeční a poté byla obarvena červeným okrem (Belcastro et al. 2010). Dospělí jedinci neměli červené zbarvení např. na meziobratlových kloubních ploškách nebo v kloubní jamce pánve, zbytek pozůstatků byl hematitem obarven (Mariotti et al. 2009). Belcastro et al. 2010 ve své práci zmiňují i fakt, že na lebce dospělého jedince byly nalezeny mnohačetné fraktury, které vznikly těsně před smrtí; z čehož vyplývá, že mohlo jít o násilnou smrt (možná rituální oběť). Jednou z možných variant, která by mohla vysvětlovat odřezávání masa z kostí a fraktury lebky, je kanibalismus. Tento názor však není aktuálně možné potvrdit nebo vyvrátit (Belcastro et al. 2010).

Zajímavostí je, že i v současné době je červený okr (hematit) rituálně používán v mnoha různých společenských uspořádání (Wadley et al. 2004; Tributsch 2016). Příkladem ze současnosti mohou být Křováci, kteří červeným okrem malují na skály, vtírají si okr do vlasů nebo ho používají jako kosmetický přípravek, někdy dokonce hematit mísí s tukem a výslednou směsí potírají své mrtvé (Tributsch 2016). V některých částech jižní Afriky (např. Botswana) Sanové barví kůži červeným okrem (Wadley et al. 2004). V namibijském domorodém kmenu Himba používají hematit k ošetření pokožky – hematit mísí s aromatickými bylinkami nebo tukem a následně se vzniklou pastou potírají (Tributsch 2016). V Keni okr používají Masajové během rituálu dospělosti, kdy se dospívajícím chlapcům oholí hlavy a potírají se červeným okrem smíchaným s tukem (Tributsch 2016). Existují důkazy, že se ve Španělsku hematit

s příměsí jílu používal ve formě pasty na dekoraci těla různými ornamenty a na malbu na skály (Domingo et al. 2012). Pravděpodobně nejzajímavějším zjištěním je však to, že hematit používají i zvířata. *Gypaetus barbatus* (orlosup bradatý) se koupe v červených okrových kalužích, vtírá si rozpuštěný hematit do peří a pak ho nechá zaschnout (Negro et al. 1999). Spekuluje se tedy o tom, že člověk kdysi tento zvyk (barvení těla červeným okrem) mohl převzít přímo od zvířat a modifikoval jej do různých rituálů (barvení těl mrtvých, vtírání do kůže během rituálu dospělosti apod.) a začlenil ho i do každodenního života jako např. kosmetický přípravek (Tributsch 2016). Z analýzy jeskynních maleb v Acacusu vyplývá, že do červeného okru byl přidáván organický materiál – nejčastěji vajíčka nebo sérové albuminy (Mori et al. 2006).

Tributsch 2016 uvádí, že se v pastě tvořené kombinací hematitu a tuku (nebo jiné organické látky) a v podmínkách, kdy se jedinec vlivem slunečního působení zpotí (nutná je přítomnost obou elementů – slunečního záření i potu), tvoří OH radikály, které vykazují silný antibakteriální účinek. Hematit zároveň pohlcuje zápach a funguje jako ochrana před hmyzem (Tributsch 2016). Mohli bychom spekulovat, zda je pohlcování zápachu možnou odpovědí na otázku, proč byla vedle čistě symbolických pohnutek mrtvá těla pokrývána právě červeným barvivem z hematitu. Další otázkou je, zda hematit mohl zabraňovat šíření přenosných nemocí z mrtvých osob na živé.

5.1.2 Cinabarit nebo hematit?

Jedním ze zajímavých výzkumů je práce Quintanova týmu. Quintana et al. 2015 se věnovali analýze desítek vzorků červeně zbarvených kostí z archeologických nalezišť z Mexika a Guatemaly. Zjistili, že červené barvivo bylo v některých případech mícháno s jinými minerály (např. hematit s kalcitem a vápencem a cinabarit s kalcitem, živcem, anortitem a různými jíly; Quintana et al. 2015). Někdy se do cinabaritu přidával i hematit (Domingo et al. 2012). K míchání minerálů s jinými látkami pravděpodobně docházelo kvůli tlumení jinak příliš jasné barvy a kvůli zlepšení vlastností barviva, v některých případech mohlo jít o nezáměrnou kontaminaci např. omítkou (Quintana et al. 2015). Výsledky analýzy barviv ukázaly, že cinabarit se používal ve formě pasty (Quintana et al. 2015) a byl většinou používán na potření kosterních pozůstatků jedinců s vysokým socio-ekonomickým statutem (Rogerio-Candelera et al. 2013; Quintana et al. 2015). Oproti tomu hematit, který byl snáze dostupný (King 2000), se nanášel ve formě prášku na kosterní pozůstatky jedinců, kteří měli nižší socio-ekonomický status (Quintana et al. 2015). Ve španělském nalezišti La Velilla byly přítomny oba typy barviva, tj. cinabarit a hematit. Nebyly ovšem v tomto případě míchány dohromady, z čehož

autoři vyvozují, že si tehdejší lidé velmi dobře uvědomovali rozdíl mezi hematitem a cinabaritem (Martín-Gil et al. 1995). Cinabarit byl považován za vzácnější nejen kvůli obtížné dostupnosti (Wu et al. 2017), ale i kvůli možným léčebným účinkům rtuťových par, které se uvolňovaly během jeho zpracování (Martín-Gil et al. 1995).

Je zajímavé, že způsob zpracování cinabaritu byl dokonale přizpůsoben vlastnostem sloučeniny tak, aby se zachovala červená barva – především se jedná o vysoký stupeň rozmělnění prášku a absence tepelných úprav (Martín-Gil et al. 1995). Dokladem tepelné degradace je zdokumentované černání nástěnných maleb z Pompejí, kde jako základ barvy sloužil právě cinabarit (Cotte et al. 2006). Při zahřátí cinabaritu nad 260 °C totiž dochází k jeho zčernání (Martín-Gil et al. 1995; Cotte et al. 2006).

5.1.3 Cinabarit

Cinabarit, známý též pod názvem rumělka, je minerál, který byl používán v souvislosti s pokrýváním lidských pozůstatků minimálně 5000 let (Martín-Gil et al. 1995), použití pro umělecké účely (hrnčířství) je mnohem starší – okolo 8000 let (Gajić-Kvašček et al. 2012). Původně byl cinabarit známý pod názvem vermilion (King 2002). Příkladem využití cinabaritu k dekorování může být keramická nádoba nalezená v Srbsku v Pločniku z období neolitu z kultury Vinča (Gajić-Kvašček et al. 2012). Na pompejské malby na zdech Villa Sora byl použit cinabarit (Cotte et al. 2006). Ukázkou všestranného použití přináší zmínky v některých starých textech psaných sanskrtem, kde se cinabarit uvádí jako léčebný prostředek využívaný v hinduistické medicíně (King 2002). Cinabarit byl ve středověku také součástí kosmetických přípravků používaných k barvení vlasů (Lanzirotti et al. 2014), dále byl používán i k pohřebním rituálům, během kterých byly cinabaritem červeně malovány podlahy a zdi kobek, dokonce jím byla pokrývána i těla zemřelých (Vázquez de Ágredos Pascual 2007).

Lokalit, kde se cinabarit vyskytoval, je ovšem málo, mezi největší místo nálezů patří španělské Almadén (King 2002), dále se vyskytoval např. na vysočině v Chiapas (Mexiko), na Hondurasu, v Guatemale a Salvadoru (Vázquez de Ágredos Pascual 2007). Důvodem vzácného výskytu cinabaritu je jeho vazba na místa se sopečnou činností (King 2002). Důkazy o používání cinabaritu jsou i v Číně (Wu et al. 2017), z čehož vyplývá, že byl rozšířený v geograficky rozdílných oblastech. Tím, že byl cinabarit oproti hematitu daleko vzácnější, a to zejména kvůli jeho řidšímu výskytu (King 2002), archeologové a antropologové se shodují, že jeho přítomnost v pohřebních kobkách a na kosterních pozůstatcích je indikátorem vysokého socio-ekonomického statusu (Wu et al. 2017). Dalším důkazem velkého významu cinabaritu je fakt, že na pohřebišti La Velilla ve Španělsku byl cinabarit nalezen ve značném množství

(stovky kilogramů), a to i přesto, že v okruhu 160 km neexistoval žádný zdroj tohoto minerálu (Martín-Gil et al. 1995). Průkaznost cinabaritu je velmi vysoká, protože i když se rumělkou pokryté kosti omyjí vodou, stále na nich zůstane červený nádech a lze i poté prokázat, o jaký typ barviva šlo (Ávila et al. 2014).

Mezi jeden z nejznámějších případů kosterních pozůstatků pokrytých barvivem kovového původu patří tzv. Červená královna z Palenque (viz Obrázek 3). Královna z Palenque získala své označení „Červená královna“ právě kvůli tomu, že její tělo bylo pokryto silnou vrstvou cinabaritu, který obarvil její tělo na červeno (Batta et al. 2013). Tiesler et al. 2004 uvádí, že hrobka Červené královny se nacházela v blízkosti pohřebiště samotného krále Janaab' Pakala II., což napovídá tomu, že měli blízký vztah. Spekuluje se, že by dokonce mohlo jít o jeho první manželku Ix Tz'akb'u Ajaw nebo o královu matku Ix S'ak'K'uk' (Tiesler et al. 2004). Nutno dodat, že je však zvažována také další možnost jejího postavení v tehdejší společnosti – mohlo se jednat o šamanku, protože se na jejím těle našel i velký počet nefritových korálků a ozdob z lastur (Stuart & Stuart 2008). Současní potomci Mayů totiž používají předměty obsahující rtuť (např. cinabarit) a křemičitany (např. nefrit) k věšteckým rituálům, které byly v minulosti výhradně spojovány s šamanskou rolí (Stuart & Garrett 1997). Tiesler et al. 2001 uvádí, že dle datování žila Červená královna asi před 1300 lety, měla lehce nadprůměrnou výšku 154 cm (tehdejší ženy měly v průměru 150 cm). Zemřela přibližně ve věku 50–60 let (Tiesler et al. 2001). Mimo jiné bylo z kosterních pozůstatků zjištěno, že trpěla pokročilou formou osteopenie (Tiesler et al. 2004). Její kosterní pozůstatky jsou výjimečné především tím, že obsahují nejčistší formu cinabaritu v porovnání s ostatními nálezy, jaké se kdy našly. Poukazuje to přinejmenším na její vysoký socio-ekonomický status (Quintana et al. 2015), což odpovídá výše diskutovaným rolím, ať už jako královny (Tiesler et al. 2004) nebo šamanky (Stuart & Stuart 2008).

Ne vždy bylo cinabaritem pokryto celé tělo zemřelého. Couoh 2015 zkoumala nález z Palenque z hrobky XVIII-A, kde byly nalezeny dvě kostry (PAL-44 a PAL-45). V případě nálezu PAL-44 se podle morfologických charakteristik jednalo o muže ve věku přibližně 20 let v době smrti (Couoh 2015). K určení věku jedinců byly použity různé metody – např. analýza morfologických změn na stydké kosti (Brooks & Suchey 1990) nebo na kloubních plochách křížokyčelního kloubu (Buckberry & Chamberlain 2002). Identita jedince PAL-44 není známá (Couoh 2015). Couoh 2015 uvádí, že červená barva nebyla po celém mužově těle, ale soustřeďovala se zejména na hrudní a pánevní oblast. Nález PAL-45 ležel poblíž kosterních pozůstatků PAL-44. Zjistilo se, že PAL-45 byla žena přibližně ve věku 30 let s nižším socio-ekonomickým statutem. Poblíž PAL-45 nebyly nalezeny žádná pohřební vybavení, a především

žádné pokrytí cinabaritem. Autorka se domnívá, že PAL-45 by mohla být otrokyní, pečovatelkou nebo služkou jedince PAL-44 (Couoh 2015).

Využití k barvení keramiky a vyjádření společenského postavení nemusely být jedinými důvody pro použití cinabaru. Najdeme i daleko pragmatičtější odůvodnění – cinabarit kvůli obsahu rtuti vykazuje značné antibakteriální účinky (Cervini-Silva et al. 2013), vzpomeňme na zmínku o hinduistickém léčitelství (King 2002), což v kombinaci s ochranou před světlem a výkyvy teplot či vlhkosti, kterou poskytuje zapečetěná kobka, způsobí, že tělo zemřelého vydrželo daleko déle v konzervovaném stavu (Cervini-Silva et al. 2013).



Obrázek 3: Kosterní pozůstatky Červené královny z Palenque pokryté cinabaritem (převzato z Cervini-Silva et al. 2013: Fig. 1).

5.2 Odstíny červené

Soriano et al. 2009 uvádí případ růžově zbarvené dentice u zavražděného muže v Brazílii (viz). Růžová dentice zavražděného muže byla nejsytější se u krčků zubů. Muž byl nalezen pohřbený ve vlhké půdě. K pitvě těla došlo 30 dní po mužově smrti. Podle dostupných informací byl zavražděný muž unesen a mučen, příčinou smrti bylo uškrcení drátem. Růžová dentice zavražděného muže byla nejsytější se u krčků zubů (Soriano et al. 2009). Vznik výše zmíněného růžového zbarvení zubů v případě uškrceného muže lze vysvětlit následovně. K růžovému zbarvení zubů dochází při splnění tří podmínek (specifický způsob smrti, vlhkost a časový odstup od úmrtí; Dye et al. 1995):

- Specifickým způsobem smrti, během kterého nejčastěji vzniká růžové/červené zbarvení zubů, je např. uškrcení, udušení (Dye et al. 1995) nebo utonutí (Brøndum & Simonsen 1987). Za růžové (až červené) zbarvení může železo (Beeley & Harvey 1973; Dye et al. 1995). Železo se dostane do zubů po ruptuře žíly v blízkosti hlavy, krev pronikne dovnitř kořenem zubu a železo (pocházející z hemolýzy hemoglobinu) se po čase usadí v dentinu (Beeley & Harvey 1973; Dye et al. 1995). Odstín růžově zbarvených zubů se může změnit na tmavě červenou až hnědou (dokonce i vymizet úplně), pokud jsou zuby delší dobu vystaveny dennímu světlu a pokojové teplotě (Clark & Law 1984).
- Díky vlhkosti prostředí dochází během rozkladných procesů k difúzi hemoglobinu do dentinu a zároveň urychluje hemolýzu krvinek (Clark & Law 1984). Platí, že čím vyšší vlhkost, tím vyšší je pravděpodobnost, že vznikne růžové zbarvení (Dye et al. 1995).
- Poslední podmínkou pro vznik růžového/červeného zbarvení zubů je délka doby, která uplynula od smrti jedince. Zbarvení nastává až po uplynutí delšího časového úseku – v řádu dnů až týdnů (Dye et al. 1995).

William Harvey se zmiňuje o ojedinělém případě pilota letadla, který přežil během bitvy tzv. obrácenou smyčku. V průběhu obrácené smyčky na něj negativně působily značné odstředivé síly a došlo k vyjití krve do zubů, kterému údajně zružověly (Beeley & Harvey 1973). O době, za kterou se zbarvení objevilo a jak dlouho se u pilota vyskytovalo, se bohužel autor nezmiňuje. Jde o opravdu jedinečný případ, jinak se ve všech ostatních případech zbarvení způsobených železem vyskytují zmínky o růžových zubech v případě zemřelých jedinců.

Dye et al. 1995 uvádí, že bylo prováděno mnoho pokusů ověřujících nutnost splnění všech tří podmínek pro vznik růžového zbarvení zubů, ve svém článku zmiňují o experimentu týmu profesora Whittakera, při kterém byla skupina křečků zlatých (*Mesocricetus auratus*) rozdělena do dvou menších skupin a v anestézii usmrceni. První skupina zvířat byla uškrcena, druhá skupina byla předávkována barbituráty. Polovina usmrcených zvířat z každé skupiny byla umístěna do slané vody a druhá polovina do půdy. Zbarvení zubů do růžové barvy se objevilo po 2–3 měsících od úmrtí, rychleji a intenzivněji se obarvily zuby uškrcených zvířat a zvířat umístěných do slané vody (Whittaker et al. 1976 dle Dye et al. 1995).



Obrázek 4: Růžová dentice zavražděného muže (převzato z Soriano et al. 2009: Fig 1).

5.3 Zelené zbarvení

Odlišným příkladem využití kovů během pohřebního rituálu je případ ze španělské katedrály Santa Maria ve Vitorii, která pochází přibližně z roku 900 n. l. (Hopkinson et al. 2008). V dříve zmíněných pohřebních rituálech, kdy se používal cinabarit nebo hematit na pokrytí těla mrtvého, bylo obarvení záměrem (Batta et al. 2013; Mariotti et al. 2009; Belcastro et al. 2010). Avšak v tomto případě nebylo zbarvení kosterních pozůstatků úmyslné, ale bylo vedlejším produktem pohřebního rituálu (Hopkinson et al. 2008). Hopkinson et al. 2008 v roce 1997 při rekonstrukci katedrály objevili kosterní pozůstatky 18 jedinců, které vykazovaly zelené zbarvení na čelisti a zubech (viz Obrázek 5). Zelené zbarvení prostupovalo kostí, dentinem, zubním kamenem i sklovinou. Barevná škála skvrn byla široká – od jasně zelené až po tyrkysovou (Hopkinson et al. 2008).

Důvodem zeleného zbarvení čelistí byla přítomnost mědi v ústech zemřelých jedinců (Hopkinson et al. 2008). Šlo o pohřební rituál, jehož historie sahá již do starověkého Řecka. Při tomto starořeckém rituálu bylo zvykem umístit zemřelému do úst minci (tzv. obol; Stevens 1991), mince obsahovaly měď (Hopkinson et al. 2008). Podle pověstí měla tato mince původně sloužit, jako platidlo pro převozníka Charona za přepravu jejich duše přes řeku Styx (Stevens 1991). Očividně tedy došlo k využití starořeckého rituálu křesťanskou společností (Hopkinson et al. 2008).



Obrázek 5: Dětská středověká čelist pokrytá pseudomalachitem (převzato z Hopkinson et al. 2008: Fig 1).

Hopkinson et al. 2008 vysvětlují vznik zeleného zbarvení tak, že v ústech mrtvého bylo během dekompozice kyselé prostředí, a díky tomu došlo k reakci měděné složky mince s vodíkovými ionty za vzniku $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{Cu}^{2+}$, které reagovalo s H_2O a CO_2 , což vedlo ke vzniku CuCO_3 , který pak pronikl do porézních kostí a zubů (Hopkinson et al. 2008). Vodíkové ionty, CO_2 a voda patří mezi obvyklé produkty během dekompozice těla (Statheropoulos et al. 2007). Uhličitan měďnatý je známý také jako patina, která je běžným výsledkem oxidace mědi a která má typickou zelenošedou barvu (Larranaga et al. 2016). Hopkinson et al. 2008 uvádí, že patina se nestane součástí kosti automaticky, pouze k ní přiléhá. Začlenění patiny může nastat dvěma způsoby. První možností je situace, kdy kapalná forma uhličitanu mědi pronikne do porézních kostí a zubů. Druhý způsob je nahrazení vápníkové složky v kostech mědí – při tomto procesu dojde k substituci minerální části kostní tkáně a zubů (hydroxylapatitu; Larranaga et al. 2016) za pseudomalachit (Hopkinson et al. 2008). Pseudomalachit má odlišnou barevnou škálu než patina, vyskytuje se v barevných odstínech od světle zelené, přes žlutozelenou až k téměř černé (Anthony et al. 2000). Takovéto barevné kombinace je možné pozorovat na nalezené dentici v katedrále Santa Maria, proto je varianta s pseudomalachitem pravděpodobnější (Hopkinson et al. 2008).

Jak už vyplývá z předešlého textu, cokoliv, co obsahuje měď, způsobí na kosterních pozůstatcích nazelenalé zbarvení. Důvodem přítomnosti zdroje zeleného zbarvení jsou tedy typicky pohřební rituály, během kterých se vkládají do hrobu různé artefakty obsahující měď (např. šperky, zbraně, mince aj.; Lanzirrotti et al. 2014).



Obrázek 6: Zeleně zbarvená lebka vévodkyně Isabelly Aragonské (převzato z Lanzirotti et al. 2014: Fig 1).

Působení šperků na tvrdou tkáň lze demonstrovat na příkladu pozůstatků milánské vévodkyně Isabelly Aragonské a jejího otce krále Ferdinanda II. Aragonského, které byly studovány týmem Lanzirotti et al. 2014. Vévodkyně Isabella Aragonská zemřela v roce 1524 ve věku 54 let (D'Errico et al. 1988). Lanzirotti et al. 2014 uvádí, že kosti milánské vévodkyně Isabelly Aragonské měly tmavě zelené zbarvení (viz Obrázek 6). Ke změně barvy kosterních pozůstatků Isabelly Aragonské došlo z důvodu kontaktu kostí s artefakty obsahujícími měď, které se nacházely v její rakvi (koruna na hlavě, další šperky apod.). Na těle krále Ferdinanda II. bylo nalezeno několik zelených oblastí – konkrétně se jednalo o plochu levé klíční kosti a dále kost pažní, vřetenní a loketní. Zezelenání bylo způsobeno právě přítomností kovových předmětů s obsahem mědi v rakvi krále (Lanzirotti et al. 2014). Zelené zbarvení kosterních pozůstatků je mimo jiné možné nalézt i na území České republiky, např. zelené kostní fragmenty nalezené poblíž Českého Krumlova ve vesnici Zahrádka (Šálková et al. 2015).

Předpokládá se, že měď (způsobující zelené zbarvení kosterních pozůstatků) má pozitivní účinky na zchovalost a odolnost kostí vůči působení mikroorganismů během dekompozice (Müller et al. 2011). Na lidských kostech byla v minulosti pozorována aktivita mikroorganismů již tři měsíce po smrti zkoumaného jedince (Bell et al. 1996). Napadání

kosterních pozůstatků mikroorganismy je zdoluhavý proces, změny v kostech způsobené mikroorganismy během dekompozice těla byly zaznamenány i u 30 let starých kosterních pozůstatků zvířat, které byly průběžně kontrolovány (Fernández-Jalvo et al. 2010). Zároveň existuje důkaz, že pokud je v půdě přítomen těžký kov, ovlivňuje to množství mikroorganismů a jejich aktivitu v prostředí (Gremion et al. 2004). Z těchto informací se vyvozuje předpoklad, že by přítomnost kovů v kostech mohla teoreticky mít vliv na odolnost proti napadení mikroorganismy (Müller et al. 2011). Z toho důvodu se Müller et al. 2011 rozhodli analyzovat osm zvířecích kostí, aby prověřili, zda přítomnost kovů v kostech skutečně ovlivňuje odolnost vůči mikroorganismům. Studované zvířecí kosti pocházely ze středověké dílny, která se specializovala na práci s kovy (zejména slitiny mědi). Pět kostí vykazovalo zelené zbarvení, které bylo způsobeno přítomností měděných iontů v kostech, tři kosti nebyly obarvené. Autoři našli korelaci mezi přítomností těžkých kovů v kostech a odolností proti napadení mikroorganismy. Zjistili však, že přítomnost kovů je pouze jedním z faktorů ovlivňujících rezistenci kostní tkáně proti napadení mikroorganismy (další faktory: geochemie a hydrologie půdy, koncentrace organických látek v půdě a stav kosti při pohřbení; Müller et al. 2011).

5.4 Černé, hnědé a modré zbarvení

Některé způsoby obarvení tvrdé tkáně během dekompozice těla nemusí být nutně způsobené pouze rituálními praktikami (Stermer Beyer-Olsen & Risnes 1993; Stermer et al. 1996; Ubelaker 1996; Brown et al. 2014; Mansilla et al. 2003). Po smrti jedince mohou například začít reagovat kovové náhrady nebo výplně zubů (Ubelaker 1996). Ubelaker 1996 zaznamenal při studiu kosterních pozůstatků Dr. Carla Austina Weisse, který byl zastřelen v roce 1935 v USA, černé zbarvení Weissovy dentice. Příčinou zbarvení zubů byla dle Ubelaker 1996 degradace amalgámových zubních výplní během dekompozice těla. Kombinace oxidu siřičitého (SO_2), který byl produktem dekompozice těla (Statheropoulos et al. 2005), a vlhkosti dala vzniknout kyselině sírové (H_2SO_4), pomocí které se tak z amalgámové výplně uvolnila rtuť způsobující černé zbarvení zubu (Ubelaker 1996).



Obrázek 7: Černě zbarvená horní čelist a sedm zubů, nález z Lincolnu z Velké Británie (převzato z Brown et al. 2014: Fig. 2).

Dalším faktorem, který může ovlivnit zbarvení kostní tkáně a dentice pohřbeného jedince, je složení půdy (Stermer et al. 1996). Z norského středověkého pohřebiště přiléhajícího ke kostelu sv. Olava v Trondheimu bylo během exhumace nalezeno 58 černě zbarvených zubů (Stermer Beyer-Olsen & Risnes 1993). Stermer et al. 1996 uvádí, že sklovina zubů nebyla pokryta barvou rovnoměrně, některá místa na zubech byla zbarvená přirozenou barvou zubu. Zbarvení skloviny zubů mělo lesklý nádech (Stermer et al. 1996). Černé skvrny nebylo možno ze skloviny seškrábnout ani pomocí skalpelu (Stermer Beyer-Olsen & Risnes 1993). Stermer et al. 1996 zjistili pomocí chemické analýzy skloviny zubů, že za černou barvu je odpovědný mangan (Mn), který byl na sklovině přítomen ve vysoké koncentraci. Překvapivě byla zjištěna také přítomnost barya (Ba) a stroncia (Sr), ale ve velmi nízkých koncentracích. Autoři došli k závěru, že zbarvení mohl způsobit jeden ze dvou minerálů, které jsou součástí tamější půdy: pyroluzit (MnO_2) nebo psilomelan ($Ba(Mn^{2+})(Mn^{4+})_8O_{16}(OH)_4$). K předpokladu, že by příčinou zbarvení mohl být minerál pyroluzit nebo psilomelan, je vedl fakt, že k rozpuštění pyroluzitu a psilomelanu stačí i nízká vlhkost prostředí. Druhým vodítkem, kterým lze spojit černou barvu s minerály obsaženými v zemině, je výše zmíněná nepravidelně rozprostřená skvrnitost skloviny. Skvrnitost je totiž s největší pravděpodobností způsobena nerovnoměrně promíchanou půdou přicházející do kontaktu se sklovinou zubů (Stermer et al. 1996). Podobně byly nalezeny černě zbarvené zuby (viz Obrázek 7) i v Lincolnu ve Velké Británii (Brown et al. 2014).

Mansilla et al. 2003 analyzovali v mexickém Tlatelolco 342 hnědých a 74 modrých zubů dětí i dospělých jedinců z předkolumbovského období. Zbarvené byly i neprořezané zuby – u neprořezaných dočasných zubů je však velmi tmavý odstín hnědé barvy. V případě hnědé barvy se na povrchu zubů tvořilo jak jednolitě, tak i skvrnitě zbarvení; u modře zbarvených zubů byla barva jednolitá. Barevnost byla způsobená přítomností manganu a železa. Autoři se domnívají, že rozpustné kationty manganu a železa se do zubů mohly dostat z půdy a podzemních vod (Mansilla et al. 2003). Prvky mohou nahrazovat či transformovat původní chemické složení zubu (nejčastěji substitucí hydroxyapatitu), což vede ke zbarvení kosterních pozůstatků (Nzihou & Sharrock 2010). Mansilla et al. 2003 uvádí, že hnědé zbarvení zubů vzniklo procesem srážení kovových kationtů na povrchu zubu – důkazem byl experiment s rozpustností zbarvení pomocí oxalátu a pyrofosfátu. U neprořezaných dočasných zubů pokrývalo barvivo celý jejich povrch. To je s největší pravděpodobností způsobeno větší porézností a tedy i zranitelností dočasných zubů. Modrá barva má ovšem svůj zdroj uvnitř zubu (při pokusu s rozpustností nebyla barva ovlivněna). Vzhledem k faktu, že modrý typ zbarvení byl pozorován u prořezaných dočasných zubů, autoři předpokládají, že výrazná poréznost dočasné dentice umožnila snazší průnik kovových částic do zubu (Mansilla et al. 2003).

6 Vliv prostředí a životního stylu

Přestože následující téma úplně nespadá do zaměření této práce, je vhodné se o něm pro celistvost informací alespoň okrajově zmínit. Změna barvy tvrdé tkáně nemusí být pouze výsledkem reakce kovů během tafonomických procesů, ale může být způsobena životním stylem daného jedince. Zbarvení zapříčiněné životním stylem může ovlivnit např. zaměstnání (Berman et al. 2013) či léčba (D'Errico et al. 1988).

V současné době je známo, že těžké kovy (např. olovo, rtuť, kadmium a další) negativním způsobem ovlivňují naše zdraví. V dřívějších dobách se na těžké kovy hledělo jiným způsobem. Ve středověku se např. rtuť používala zcela běžně k léčbě syfilis či lepry nebo byla součástí červeného inkoustu, který používali mniši (Rasmussen et al. 2008). Roztok obsahující rtuť byl používán k odstranění vši. Důkazem je doložený případ neapolského krále Ferdinanda Aragonského II., na jehož mumifikovaném těle se zachovaly vlasy a pubické ochlupení i s dvěma druhy vši a zbytky roztoku, který obsahoval rtuť (Fornaciari et al. 2009). Kovy se ale používaly i v jiných oblastech. Vařilo se a jedlo z nádobí vyrobeného z cínu a olova, voda se pila z olověných vodovodních trubek a až do 15. století měly těžké kovy (rtuť, olovo a arzén) velký význam v zemědělství, kde sloužily jako pesticidy chránící plody (Brännvall et al. 1999).

6.1 Černé zbarvení

Zajímavé je, že i změnu barvy zubů, kterou si jedinec nezpůsobil úmyslně, můžeme pozorovat již během života lidí – jedná se tedy o poměrně rychlou reakci v řádu let (Berman et al. 2013). Zmínka o vévodkyni Isabelle Aragonské byla již v podkapitole 5.3 o zeleném zbarvení jejích kosterních pozůstatků (Lanzirotti et al. 2014) – v této kapitole ji připomeneme znovu, protože se na jejích pozůstatcích vyskytuje ještě další typ zbarvení, který však nevznikl během dekompozice. D'Errico et al. 1988 se věnovali studiu zbarvení dentice Isabelly Aragonské. Dentice Isabelly Aragonské vykazuje (zejména v mezizubních prostorech) černé zbarvení se znaky seškrabávání barvy ze zubu (viz Obrázek 8). Škrábance na zubech byly vytvořeny během života vévodkyně (pravděpodobně z estetických důvodů) tuhým nástrojem. Analýzou černé patiny byla zjištěna přítomnost Al, Cl, K, Si, Fe, Cu, Au a nejvíce Hg. S velkou pravděpodobností šlo o důsledek perorálního podávání léku na syfilis. Černé zbarvení zubů způsobila právě přítomnost rtuti (D'Errico et al. 1988). Viditelná změna barvy zubů nastává také u jedinců pracujících pravidelně s kovy (např. měď, cín, železo a nikl) bez ochranných pomůcek, díky kterým se na zubech začnou objevovat černé, žluté nebo zelené skvrny. Změna

barvy zubů je způsobena uvolňujícími se výpary a prachem z daného kovu (Berman et al. 2013).



Obrázek 8: Černé skvrny v mezizubních prostorech vévodkyně Isabelly Aragonské (převzato z Lanzirotti et al. 2014: Fig. 2).

7 Závěr

Cílem této práce bylo zodpovědět následující otázky: jakým způsobem se dostane barva kovového původu do kosterních pozůstatků, jaké jsou důvody přítomnosti kovů na těle zemřelého, k jaké změně barvy dojde při kontaktu tvrdé tkáně a daného kovu a jakým způsobem ovlivňují kovy vlastnosti kostí a zubů.

Často se barva kovového původu dostane do tvrdé tkáně substitucí kovu za ionty vápníku z hydroxyapatitu (Nzihou & Sharrock 2010). Další možností je adsorpce kovových částic na povrch hydroxyapatitu (Elliott & Grime 1993) nebo jejich difúze do tvrdé tkáně (Ferrand et al. 2014).

Důvodů pro výskyt kovů na kosterních pozůstatcích může být několik. Kovy/kovové barvy byly v některých kulturách (např. Mayové) součástí pohřebního rituálu, kdy se tělo zemřelého jedince záměrně pokrývalo červeným barvivem z hematitu nebo cinabaritu (Ávila et al. 2014; Batta et al. 2013; Quintana et al. 2015). Hematit byl určen pro zemřelé s nižším socio-ekonomickým statusem a cinabarit, který byl oproti hematitu vzácnější, byl používán pro elitu (Wu et al. 2017). Během některých pohřebních rituálů nebylo obarvení kosterních pozůstatků primárním záměrem, ale bylo výsledkem reakce kovových artefaktů vložených do hrobu s rozkládajícím se tělem (Lanzirotti et al. 2014; Hopkinson et al. 2008), např. starořecký rituál, během kterého se vkládala mince do úst zemřelého (Hopkinson et al. 2008). Měděná složka mince pak reagovala na chemické změny v ústech během dekompozice a dostala se do kosti, kde způsobila zelené zbarvení (Hopkinson et al. 2008). Změnu barvy kosterních pozůstatků může ovlivnit pohřební výbava obsahující kovové artefakty (např. šperky, zbraně apod.; Lanzirotti et al. 2014) nebo amalgamové výplně zubů (Ubelaker 1996). K neobvyklému způsobu změny barvy zubů může dojít následkem specifického způsobu smrti, například uškrcení, udušení (Dye et al. 1995) nebo utonutí (Brøndum & Simonsen 1987). Během smrti (např. škrceného) jedince se dostane krev do zubů a následkem hemolýzy se uvolněné železo usadí v dentinu, kde způsobí růžové zbarvení dentice (Beeley & Harvey 1973; Dye et al. 1995). Zrůžovění zubů však nastává až po několika dnech či týdnech po smrti a podmínkou pro vznik růžové barvy je i vlhkost prostředí (Dye et al. 1995). Dalším možným zdrojem obarvení kosterních pozůstatků je situace, kdy se kov k pozůstatkům zemřelého jedince dostane bez přímého přičinění lidí – z neobvyklého složení půdy nebo spodních vod (Stermer et al. 1996; Stermer Beyer-Olsen & Risnes 1993; Mansilla et al. 2003). Kostí a zuby však mohou být obarveny i v průběhu života jedince vlivem jeho životního stylu – například dlouhodobým

užíváním léků obsahujících rtuť (D'Errico et al. 1988), požíváním jídla obsahující stopy kovů, inhalací výparů a prachu při práci s kovy (Berman et al. 2013).

Kovy ovlivňují zbarvení tvrdé tkáně následovně: rtuť barví ve většině případů tvrdou tkáň na černo (Ubelaker 1996), pokud je však v podobě sloučeniny sulfidu rtuťnatého (HgS, cinabarit), obarví se kosterní pozůstatky na červenou (Batta et al. 2013). Oproti tomu železo způsobuje široké spektrum barev – od žluté přes červenou až po hnědou barvu (např. goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$) – žlutá, hematit (Fe_2O_3) – červená; Batta et al. 2013). Mangan je příčinou modrého a černého zbarvení tvrdé tkáně (Brown et al. 2014; Stermer et al. 1996). Za zezelenání kosterních pozůstatků je odpovědná měď (Hopkinson et al. 2008; Müller et al. 2011). Kovová barviva a barevné změny tvrdé tkáně jsou porovnány v Tabulce 1.

Z výzkumů analýzy zbarvených kostí vyplývá, že kovy mohou mít pozitivní vliv na zachovalost kosterních pozůstatků, například vyšší koncentrace mědi je jedním z faktorů ovlivňujících odolnost vůči mikrobiálním útokům (Müller et al. 2011). Stejně tak rtuť v cinabaritu má antibakteriální účinky a pomáhá zachovat tělo v konzervovaném stavu po delší dobu (Cervini-Silva et al. 2013).

Tabulka 1: Přehled barevných změn a příklady.

Druh kovu	Zbarvení	Příklady
sloučeniny rtuti		
cinabarit (HgS)	červená	Batta et al. 2013; Quintana et al. 2015
amalgám	černá	Ubelaker 1996
sloučeniny železa		
goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$)	žlutá	Batta et al. 2013
hematit (Fe_2O_3)	červená	Batta et al. 2013; Quintana et al. 2015
sloučeniny mědi		
bronz	zelená až tyrkysová	Hopkinson et al. 2008; Müller et al. 2011; Lanzirotti et al. 2014
sloučeniny manganu		
pyroluzit (MnO_2)	modrá až černá	Brown et al. 2014; Stermer et al. 1996; Mansilla et al. 2003
psilomelan		
$(\text{Ba}(\text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{4+})_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4)$		

8 Literatura

- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C., 2000. Pseudomalachite. In *Handbook of mineralogy*. Tuscon, Arizona: Mineral Data publishing.
- Aspnes, D.E., 1985. Above-bandgap optical anisotropies in cubic semiconductors: A visible–near ultraviolet probe of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 3(5), 1138–1141.
- Avaldi, L., Confalonieri, L., Milazzo, M., Paltrinieri, E., Testi, R. & Winsemann-Falghera, E., 1984. Quantitative results of XRF analysis of ancient coins by monochromatic X-ray excitation. *Archaeometry*, 26(1), 82–95.
- Ávila, A., Mansilla, J., Bosch, P. & Pijoan, C., 2014. Cinnabar in Mesoamerica: poisoning or mortuary ritual? *Journal of Archaeological Science*, 49(1), 48–56.
- Bahder, O., 1970. Das zweite Grab in der paläolithischen Siedlung Sungir im mittleren Rußland. *Quartär*, 21, 103–105.
- Batta, E., Argáez, C., Mansilla, J., Pijoan, C. & Bosch, P., 2013. On yellow and red pigmented bones found in Mayan burials of Jaina. *Journal of Archaeological Science*, 40(1), 712–722.
- Beeley, J.A. & Harvey, W., 1973. Pink teeth appearing as a post-mortem phenomenon. *Journal of the Forensic Science Society*, 13(4), 297–305.
- Belcastro, M.G., Condemi, S. & Mariotti, V., 2010. Funerary practices of the Iberomaurusian population of Taforalt (Tafoughalt, Morocco, 11–12,000 BP): the case of grave XII. *Journal of Human Evolution*, 58(6), 522–532.
- Bell, L.S., Skinner, M.F. & Jones, S.J., 1996. The speed of post mortem change to the human skeleton and its taphonomic significance. *Forensic Science International*, 82(2), 129–140.
- Berman, G.M., Bush, M.A., Bush, P.J., Freeman, A.J., Loomis, P.W. & Miller, R.G., 2013. Dental identification. In D. R. Senn & A. W. Richard, eds. *Manual of Forensic odontology*. American Society of Forensic Odontology.
- Best, S.P., Clark, R.J.H., Daniels, M.A.M., Porter, C.A. & Withnall, R., 1995. Identification by Raman microscopy and visible reflectance spectroscopy of pigments on an Icelandic manuscript. *Studies in Conservation*, 40(1), 31–40.
- Brännvall, M.L., Bindler, R., Renberg, I., Emteryd, O., Bartnicki, J. & Billström, K., 1999. The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe. *Environmental Science and Technology*, 33(24), 4391–4395.
- Brøndum, N. & Simonsen, J., 1987. Postmortem red coloration of teeth. A retrospective investigation of 26 cases. *The American journal of forensic medicine and pathology*, 8(2), 127–130.
- Brooks, S. & Suchey, J.M., 1990. Skeletal age determination based on the os pubis: a comparison of the Acsadi-Nemeskeri and Suchey-Brooks methods. *Human Evolution*, 5(3), 227–238.
- Brown, E.L., Dixon, R.A. & Birkett, J.W., 2014. The discolouration of human teeth from archaeological contexts: Elemental analysis of a black tooth from a Roman cranium recovered from the river Witham, Lincoln, UK. *Journal of Anthropology*, 2014, 1–7.
- Brůžek, J. & Novotný, V., 1993. Diagnostic auxologique de l'os coxal des enfants de Sungir 2 et 3 (Paléolithique supérieur, Russie). *Bulletins et Mémoires de la Société d'anthropologie de Paris*, 3(5), 151–158.
- Buckberry, J.L. & Chamberlain, A.T., 2002. Age estimation from the auricular surface of the ilium: A revised method. *American Journal of Physical Anthropology*, 119(3), 231–239.
- Cervini-Silva, J., Palacios, E., De Lourdes Muñoz, M., Del Angel, P., Ascención Montoya, J.,

- Ramos, E., López, F. & Romano Pacheco, A., 2013. Cinnabar-preserved bone structures from primary osteogenesis and fungal signatures in ancient human remains. *Geomicrobiology Journal*, 30(7), 566–577.
- Clark, D.H. & Law, M., 1984. Postmortem pink teeth. *Medicine, Science and the Law*, 24(2), 130–134.
- Cornell, R.M., 1985. Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 33(5), 424–432.
- Corti, C., Rampazzi, L., Ravedoni, C. & Giussani, B., 2013. On the use of trace elements in ancient necropolis studies: Overview and ICP-MS application to the case study of Valdarò site, Italy. *Microchemical Journal*, 110, 614–623.
- Cotte, M., Susini, J., Metrich, N., Moscato, A., Gratziau, C., Bertagnini, A. & Pagano, M., 2006. Blackening of Pompeian cinnabar paintings: X-ray microspectroscopy analysis. *Analytical Chemistry*, 78(21), 7484–7492.
- Couoh, L.R., 2015. Bioarchaeological analysis of a royal burial from the oldest Maya tomb in Palenque, Mexico. *International Journal of Osteoarchaeology*, 25(5), 711–721.
- D’Errico, F., Villa, G. & Fornaciari, G., 1988. Dental esthetics of an Italian Renaissance noblewoman, Isabella d’Aragona. A case of chronic mercury intoxication. *Ossa*, 13(May), 233–254.
- Daar, E., Al Mugren, K.S., Chika, S., Barnes, S. & Bradley, D.A., 2015. XRF measurements of Zn, Sr and Pb in archaeological bone. *X-Ray Spectrometry*, 44(3), 129–134.
- Darchuk, L., Stefaniak, E.A., Vázquez, C., Palacios, O.M., Worobiec, A. & Van Grieken, R., 2009. Composition of pigments on human bones found in Argentina studied with micro-Raman spectrometry and scanning electron microscopy. *e-Preservation science*, 6(January), 112–117.
- David, A.E., Edwards, H.G.M., Farwell, D.W. & De Faria, D.L.A., 2001. Raman spectroscopic analysis of ancient Egyptian pigments. *Archaeometry*, 43(4), 461–473.
- Domingo, I., García-Borja, P. & Roldán, C., 2012. Identification, processing and use of red pigments (hematite and cinnabar) in the Valencian Early Neolithic (Spain). *Archaeometry*, 54(5), 868–892.
- Dye, T.J., Lucy, D. & Pollard, A.M., 1995. The occurrence and implications of post-mortem “pink teeth” in forensic and archaeological cases. *International Journal of Osteoarchaeology*, 5(4), 339–348.
- Edreira, M.C., Feliu, M.J., Fernández-Lorenzo, C. & Martín, J., 2001. Roman wall paintings characterization from Cripta del Museo and Alcazaba in Mérida (Spain): Chromatic, energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopic, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopic analysis. *Analytica Chimica Acta*, 434(2), 331–345.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Holder, J.M. & Lawson, E.E., 1998. Fourier transform-Raman spectroscopy of ivory: A non-destructive diagnostic technique. *Studies in Conservation*, 43(1), 9–16.
- Elliott, T.A. & Grime, G.W., 1993. Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 77(1–4), 537–547.
- Etok, S.E., Valsami-Jones, E., Wess, T.J., Hiller, J.C., Maxwell, C.A., Rogers, K.D., Manning, D.A.C., White, M.L., Lopez-Capel, E., Collins, M.J., Buckley, M., Penkman, K.E.H. & Woodgate, S.L., 2007. Structural and chemical changes of thermally treated bone apatite. *Journal of Materials Science*, 42(23), 9807–9816.
- Fantner, G.E., Birkedal, H., Kindt, J.H., Hassenkam, T., Weaver, J.C., Cutroni, J.A., Bosma, B.L., Bawazer, L., Finch, M.M., Cidade, G.A., Morse, D.E., Stucky, G.D. & Hansma, P.K., 2004. Influence of the degradation of the organic matrix on the microscopic fracture behavior of trabecular bone. *Bone*, 35(5), 1013–1022.

- Fernández-Jalvo, Y., Andrews, P., Pesquero, D., Smith, C., Marín-Monfort, D., Sánchez, B., Geigl, E.M. & Alonso, A., 2010. Early bone diagenesis in temperate environments. Part I: Surface features and histology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 288(1–4), 62–81.
- Fernane, F., Mecherri, M.O., Sharrock, P., Fiallo, M. & Sipos, R., 2010. Hydroxyapatite interactions with copper complexes. *Materials Science and Engineering C*, 30(7), 1060–1064.
- Ferrand, J., Rossano, S., Rollet, P., Allard, T., Cordier, P., Catillon, G., Auxiette, G., Farges, F. & Pont, S., 2014. On the origin of the green colour of archaeological bone artefacts of the Gallo-Roman period. *Archaeometry*, 56(6), 1024–1040.
- Formicola, V. & Buzhilova, A.P., 2004. Double child burial from Sunghir (Russia): Pathology and inferences for Upper Paleolithic funerary practices. *American Journal of Physical Anthropology*, 124(3), 189–198.
- Fornaciari, G., Giuffra, V., Marinozzi, S., Picchi, M.S. & Masetti, M., 2009. “Royal” pediculosis in Renaissance Italy: Lice in the mummy of the King of Naples Ferdinand II of Aragon (1467-1496). *Memorias do Instituto Oswaldo Cruz*, 104(4), 671–672.
- Gajić-Kvašček, M., Stojanović, M.M., Šmit, Ž., Kantarelou, V., Karydas, A.G., Šljivar, D., Milovanović, D. & Andrić, V., 2012. New evidence for the use of cinnabar as a colouring pigment in the Vinča culture. *Journal of Archaeological Science*, 39(4), 1025–1033.
- Gialanella, S., Belli, R., Dalmeri, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., Montagna, M. & Toniutti, L., 2011. Artificial or natural origin of hematite-based red pigments in archaeological contexts: The case of Riparo Dalmeri (Trento, Italy). *Archaeometry*, 53(5), 950–962.
- Gremion, F., Chatzinotas, A., Kaufmann, K., Von Sigler, W. & Harms, H., 2004. Impacts of heavy metal contamination and phytoremediation on a microbial community during a twelve-month microcosm experiment. *FEMS microbiology ecology*, 48(2), 273–283.
- Hayakawa, S., Yamaguchi, A., Hong, W., Gohshi, Y., Yamamoto, T., Hayashi, K., Kawai, J. & Goto, S., 1999. Wavelength dispersive X-ray spectrometer for small area X-ray fluorescence spectroscopy at SPring-8 BL39XU. *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy*, 54(1), 171–177.
- Henshilwood, C.S., d’Errico, F., Marean, C.W., Milo, R.G. & Yates, R., 2001. An early bone tool industry from the Middle Stone Age at Blombos Cave, South Africa: implications for the origins of modern human behaviour, symbolism and language. *Journal of human evolution*, 41(6), 631–678.
- Hopkinson, K.A., Yeats, S.M. & Scott, G.R., 2008. For whom the coin tolls: green stained teeth and jaws in medieval and post-medieval spanish burials. *Dental Anthropology*, 21(1), 12–17.
- Hovers, E., Ilani, S., Bar-Yosef, O. & Vandermeersch, B., 2003. An early case of color symbolism. *Current Anthropology*, 44(4), 491–522.
- Chadefaux, C., Vignaud, C., Chalmin, E., Robles-Camacho, J., Arroyo-Cabrales, J., Johnson, E. & Reiche, I., 2009. Color origin and heat evidence of paleontological bones: Case study of blue and gray bones from San Josecito cave, Mexico. *American Mineralogist*, 94(1), 27–33.
- Joy, D.C., 2006. Scanning electron microscopy. In *Materials Science and Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 222–249.
- King, R.J., 2000. Minerals explained 30: Hematite. *Geology Today*, 16(4), 158–160.
- King, R.J., 2002. Minerals explained 37: Cinnabar. *Geology Today*, 18(5), 195–199.
- Klíma, B., 1988. A triple burial from the Upper Paleolithic of Dolní Věstonice, Czechoslovakia. *Journal of Human Evolution*, 16, 831–835.
- Klíma, B., 1987. Mladopaleolitický trojhrob v Dolních Věstonicích. *Archeologické rozhledy*,

- 3, 241–254.
- Lanzirotti, A., Bianucci, R., LeGeros, R., Bromage, T.G., Giuffra, V., Ferroglio, E., Fornaciari, G. & Appenzeller, O., 2014. Assessing heavy metal exposure in Renaissance Europe using synchrotron microbeam techniques. *Journal of Archaeological Science*, 52, 204–217.
- Larranaga, M.D., Lewis, R.J. & Lewis, R.A., 2016. *Hawley's condensed chemical dictionary* 16th ed. M. D. Larranaga & R. J. Lewis, eds., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Leakey, L.S.B., 1958. Recent discoveries at Olduvai Gorge, Tanganyika. *Nature*, 181, 1099–1103.
- Lee, C.K., Kim, H.S. & Kwon, J.H., 2005. The removal of heavy metals using hydroxyapatite. *Environmental Engineering Research*, 10(5), 205–212.
- Mansilla, J., Solis, C., Chávez-Lomeli, M.E. & Gama, J.E., 2003. Analysis of colored teeth from Precolumbian Tlatelolco: Postmortem transformation or intravital processes? *American Journal of Physical Anthropology*, 120(1), 73–82.
- Mariotti, V., Bonfiglioli, B., Facchini, F., Condemi, S. & Belcastro, M.G., 2009. Funerary practices of the Iberomaurusian population of Taforalt (Tafoughalt; Morocco, 11–12,000 BP): new hypotheses based on a grave by grave skeletal inventory and evidence of deliberate human modification of the remains. *Journal of Human Evolution*, 56(4), 340–354.
- Martín-Gil, J., Martín-Gil, F.J., Delibes-de-Castro, G., Zapatero-Magdaleno, P. & Sarabia-Herrero, F.J., 1995. The first known use of vermillion. *Experientia*, 51(8), 759–761.
- Mitnik, A., Wang, C.-C., Svoboda, J. & Krause, J., 2016. A molecular approach to the sexing of the triple burial at the Upper Paleolithic site of Dolní Věstonice. *PLoS ONE*, 11(10), 1–9.
- Mori, F., Ponti, R., Messina, A., Flieger, M., Havlicek, V. & Sinibaldi, M., 2006. Chemical characterization and AMS radiocarbon dating of the binder of a prehistoric rock pictograph at Tadrart Acacus, southern west Libya. *Journal of Cultural Heritage*, 7(4), 344–349.
- Müller, K., Chadeaux, C., Thomas, N. & Reiche, I., 2011. Microbial attack of archaeological bones versus high concentrations of heavy metals in the burial environment. A case study of animal bones from a mediaeval copper workshop in Paris. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310(1–2), 39–51.
- Munsell, A.H., 1912. A pigment color system and notation. *The American journal of Psychology*, 23(2), 236–244.
- Negro, J.J., Margalida, A., Hiraldo, F. & Heredia, R., 1999. The function of the cosmetic coloration of bearded vultures: when art imitates life. *Animal behaviour*, 58(5), 14–17.
- Nzihou, A. & Sharrock, P., 2010. Role of phosphate in the remediation and reuse of heavy metal polluted wastes and sites. *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), 163–174.
- Ortega, M., Ascencio, J.A., San-Germán, C.M., Fernández, M.E., López, L. & José-Yacamán, M., 2001. Analysis of prehispanic pigments from Templo Mayor of Mexico City. *Journal of Materials Science*, 36(3), 751–756.
- Pestle, W.J., Brennan, V., Sierra, R.L., Smith, E.K., Vesper, B.J., Cordell, G.A. & Colvard, M.D., 2015. Hand-held Raman spectroscopy as a pre-screening tool for archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, 58, 113–120.
- Pettitt, P.B. & Bader, N.O., 2000. Direct AMS radiocarbon dates for the Sungir mid Upper Palaeolithic burials. *Antiquity*, 74(284), 269–270.
- Quintana, P., Tiesler, V., Conde, M., Trejo-Tzab, R., Bolio, C., Alvarado-Gil, J.J. & Aguilar, D., 2015. Spectrochemical characterization of red pigments used in classic period Maya funerary practices. *Archaeometry*, 57(6), 1045–1059.
- Rasmussen, K.L., Boldsen, J.L., Kristensen, H.K., Skytte, L., Hansen, K.L., Mølholm, L.,

- Grootes, P.M., Nadeau, M.J. & Flöche Eriksen, K.M., 2008. Mercury levels in Danish medieval human bones. *Journal of Archaeological Science*, 35(8), 2295–2306.
- Roebroeks, W., Sier, M.J., Nielsen, T.K., De Loecker, D., Pares, J.M., Arps, C.E.S. & Mucher, H.J., 2012. Use of red ochre by early Neandertals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(6), 1889–1894.
- Rogério-Candelera, M.Á., Herrera, L.K., Miller, A.Z., García Sanjuán, L., Mora Molina, C., Wheatley, D.W., Justo, Á. & Saiz-Jimenez, C., 2013. Allochthonous red pigments used in burial practices at the Copper Age site of Valencina de la Concepción (Sevilla, Spain): characterisation and social dimension. *Journal of Archaeological Science*, 40(1), 279–290.
- Shindo, D. & Oikawa, T., 2002. *Energy dispersive X-ray spectroscopy*, Tokyo: Springer Japan.
- Shreve, O.D., 1952. Infrared, ultraviolet, and Raman spectroscopy: Application to analysis of complex materials. *Analytical Chemistry*, 24(11), 1692–1699.
- Smith, K.C.A. & Oatley, C.W., 1955. The scanning electron microscope and its fields of application. *British Journal of Applied Physics*, 6(11), 391.
- Soriano, E.P., de Carvalho, M.V.D., Dos Santos, F.B., de Mendoza, C.C., de Araújo, M. do S.D. & Campello, R.I.C., 2009. The post-mortem pink teeth phenomenon: a case report. *Medicina oral, patología oral y cirugía bucal*, 14(7), 337–339.
- Statheropoulos, M., Agapiou, A., Spiliopoulou, C., Pallis, G.C. & Sianos, E., 2007. Environmental aspects of VOCs evolved in the early stages of human decomposition. *Science of the Total Environment*, 385(1–3), 221–227.
- Statheropoulos, M., Spiliopoulou, C. & Agapiou, A., 2005. A study of volatile organic compounds evolved from the decaying human body. *Forensic Science International*, 153(2–3), 147–155.
- Stermer, E.M., Risnes, S. & Fischer, P.M., 1996. Trace element analysis of blackish staining on the crowns of human archaeological teeth. *European Journal of Oral Sciences*, 104(3), 253–261.
- Stermer Beyer-Olsen, E.M. & Risnes, S., 1993. Occurrence and distribution of blackish staining on the crowns of human teeth obtained from an archeological excavation of a medieval site in Norway. *European Journal of Oral Sciences*, 101(2), 65–71.
- Stevens, S.T., 1991. Charon's obol and other coins in ancient funerary practice. *Classical Association of Canada*, 45(3), 215–229.
- Stos-Fertner, Z., Hedges, R.E.M. & Evelyn, R.D.G., 1979. The application of the XRF-XRD method to the analysis of the pigments of Minoan painted pottery. *Archaeometry*, 21(2), 187–194.
- Stuart, D. & Stuart, G.E., 2008. Gods and rulers. In *Palenque: Eternal city of the Maya*. New York: Thames & Hudson.
- Stuart, G.E. & Garrett, K., 1997. The royal crypts of Copán. *National Geographic*, 192(6), 68–93.
- Svoboda, J.A., 2008. The Upper Paleolithic burial area at Předmostí: ritual and taphonomy. *Journal of Human Evolution*, 54(1), 15–33.
- Šálková, T., Bezděk, A., Březinová, H., Farkašová, K., Houfková, P., Chvojka, O., John, J., Kmošek, J., Koník, P., Kovačiková, L., Michálek, J., Msallamová, Š., Novák, J., Pavelka, J., Šuláková, H., Bešta, T., Myšková, E., Weiter, L. & Zronek, P., 2015. Bioarchaeological reconstruction of the funeral rite – case study based on organic material from the Hallstatt Period tumulus at the site Zahrádka (South Bohemia, Czech Republic). *Památky archeologické*, 106(January 2016), 95–135.
- Termine, J.D. & Posner, A.S., 1966. Infrared analysis of rat bone: Age dependency of amorphous and crystalline mineral fractions. *Science*, 153(3743), 1523–1525.

- Tiesler, V., Cucina, A. & Pacheco, A.R., 2004. Who was the Red Queen? Identity of the female Maya dignitary from the sarcophagus tomb of Temple XIII, Palenque, Mexico. *HOMO - Journal of Comparative Human Biology*, 55(1–2), 65–76.
- Tiesler-Blos, V., 2001. La estatura entre los mayas prehispánicos: Consideraciones bioculturales. *Estudios de Antropología Biológica*, 10(1), 257–273.
- Toner, B.M., German, C.R., Dick, G.J. & Breier, J.A., 2016. Deciphering the complex chemistry of deep-ocean particles using complementary synchrotron X-ray microscope and microprobe instruments. *Accounts of Chemical Research*, 49(1), 128–137.
- Tributsch, H., 2016. Ochre bathing of the Bearded Vulture: A bio-mimetic model for early humans towards smell prevention and health. *Animals*, 6(1), 7.
- Ubelaker, D.H., 1996. The remains of Dr. Carl Austin Weiss: Anthropological analysis. *Journal of Forensic Sciences*, 41(1), 60–79.
- Valério, P., Monge Soares, A.M., Fátima Araújo, M., Silva, R.J.C., Porfírio, E. & Serra, M., 2014. Arsenical copper and bronze in Middle Bronze Age burial sites of southern Portugal: the first bronzes in Southwestern Iberia. *Journal of Archaeological Science*, 42(1), 68–80.
- Vázquez de Ágredos Pascual, M.L., 2007. Los colores y las técnicas de la pintura mural maya. *Anales del Museo de América*, 15(15), 55–66.
- Wadley, L., Williamson, B. & Lombard, M., 2004. Ochre in hafting in Middle Stone Age southern Africa: a practical role. *Antiquity*, 78(301), 661–675.
- Wreschner, E.E., 1980. Red ochre and human evolution: A case for discussion. *Current Anthropology*, 21(5), 631–633.
- Wu, Y., Guo, X., Wang, W., Chen, X., Zhao, Z., Xia, X. & Yang, Y., 2017. Red pigments and Boraginaceae leaves in mortuary ritual of late Neolithic China: A case study of Shengedaliang site. *Microscopy Research and Technique*, 80(2), 231–238.
- Zolotoyabko, E., 2014. X-ray diffractometers. In *Basic concepts of X-ray diffraction*. Weinheim: Wiley-VCH.